Über
einige Derivate
der
unsymmetrischen Oxyisophtalsäure.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock
vorgelegt
von

Karl Mühle
aus
Hartha bei Melaune.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1895.

Über
einige Derivate
der
unsymmetrischen Oxyisophtalsäure.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock
vorgelegt
von

Karl Mühle
aus
Hartha bei Melaune.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Herrn

Geheimrat Prof. Dr. R. Schmitt

in Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0029

Die Kolbe'sche Synthese der Salicylsäure, bekanntlich bestehend in der Einwirkung von Kohlendioxyd auf trockenes Phenolnatrium bei gewöhnlichem Druck und höherer Temperatur, ist von Ost [1]) dahin erweitert worden, dass er durch Erhitzen von Dinatriumsalicylat oder einem Gemenge dieses Salzes mit der entsprechenden Kaliumverbindung in einem Kohlensäurestrome auf 370° bis 380° C. noch eine bezw. zwei Carboxylgruppen in den Benzolkern einführte. Er gewann auf diesem Wege als der Erste die unsymmetrische Oxyisophtalsäure (OH : COOH : COOH = 1 : 2 : 4) neben viel Oxytrimesinsäure (OH : COOH : COOH : COOH = 1 : 2 : 4 : 6).

Tiemann und Reimer [2]) haben gezeigt, dass dieselbe unsymmetrische Oxyisophtalsäure bei der Oxydation sowohl von Paraoxysalicylsäure als auch von Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure entsteht. Jacobsen [3]) sowie Iles und Remsen [4]) sind derselben Verbindung bei auf verschiedene

---

[1]) H. Ost, Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure, J. pr. Ch. [2], 14, 93 und [2] 15, 301.

[2]) Über Ortho- und Paraaldehydosalicylsäure etc. Ber. 10, 1562.

[3]) O. Jacobsen, Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren, Ber. 11, 374.

[4]) Remsen und Iles, American chemical Journal, 1, 131.

Weise ausgeführten Oxydationen und Umsetzungen des α-Metaxylolsulfamids begegnet. G. Hasse[1]) hat Salicylsäure mit Hülfe der Tetrachlorkohlenstoff-Reaktion in diese Säure umgewandelt.

R. Schmitt, welchem wir die Klarlegung des Verlaufs der Einwirkung von Kohlensäure auf die trockenen Phenolate verdanken[2]), verbesserte die Methode in hohem Grade, indem er die Einwirkung der Kohlensäure auf die absolut wasserfreien Phenolate im Autoklaven, also unter hohem Druck vornahm. Dadurch wurde es möglich die gesamte Menge des Phenols in die entsprechende Oxysäure überzuführen, während nach der Kolbe'schen Art zu operieren nur die Hälfte des angewandten Phenols in Reaktion trat. Der Prozess verläuft unter Druck gewöhnlich vollkommen glatt und findet bekanntlich in grösstem Massstabe zur Darstellung der Salicylsäure und einer Reihe anderer technisch und pharmaceutisch wichtiger Produkte Anwendung.

Später hat H. Hähle[3]) im Schmitt'schen Laboratorium die Synthese erweitert, indem er die Phenolate der esterifizierten Oxykarbonsäuren mit Kohlendioxyd unter Druck behandelte. Es gelang ihm, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumsalze von Sa-

---

[1]) G. Hasse. Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituierte Phenole in alkalischer Lösung, Ber. 10, 2185.

[2]) R. Schmitt, Beitrag zur Kenntnis der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese; J. pr. Ch. [2], 31, 407.

[3]) H. Hähle, Über eine neue Darstellungsweise von Phenoldikarbonsäuren; J. pr. Ch. [2], 44, 5.

licylsäureäthylester, Paraoxybenzoësäureester, Metaoxybenzoësäureester die glatte Darstellung der benachbarten und der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure[1]), sowie einer Oxyterephtalsäure.

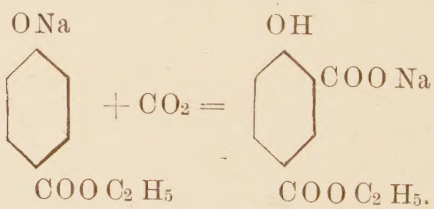
Da diese Modifikation der Kolbe-Schmitt'schen Synthese die Darstellung grösserer Mengen der betreffenden Oxydikarbonsäuren gestattet, so habe ich mich eingehend mit dem Studium der noch wenig untersuchten unsymmetrischen Oxyisophtalsäure (OH:COOH:COOH = 1:2:4) befassen können.

---

[1]) H. Hähle, J. pr. Ch. [2], 44, 12.

Monoäthylester der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure.

Das durch Eindampfen von Paraoxybenzoësäuremethylester mit der äquivalenten Menge alkoholischen Natriumäthylates im Wasserstoffstrome erhaltene vollkommen trockene Salz wurde im Autoklaven mit überschüssigem Kohlendioxyd ungefähr 24 Stunden lang bei 160 ° gehalten. Es war dann stets eine Gewichtszunahme zu konstatieren, die fast theoretisch genau einer Umsetzung nach folgender Gleichung entsprach:



Der Autoklaveninhalt wurde in heissem Wasser gelöst, filtriert, und das in Lösung befindliche Natriumsalz mit Salzsäure zerlegt. Die ganze Masse erstarrt dabei zu einem Brei von ausgeschiedenem Oxyisophtalsäureester.

Der Monoäthylester der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure krystallisiert aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 194 ° bis 195 °, überein-

stimmend mit den Angaben Hähle's[1]). Denaturierter Alkohol eignet sich nicht gut zum Umkrystallisieren desselben, weil sich trotz Zusatz von Salzsäure ein Pyridinsalz zu bilden scheint; wenigstens lag alsdann der Schmelzpunkt bis 10° niedriger. Bei Zusatz von viel Salzsäure aber tritt leicht Verseifung ein.

Analyse:

0,1980 gr Substanz gaben 0,4137 gr CO_2 und 0,0821 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}OH\\COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$: C = 57,14 %; H = 4,76 %.

Gefunden: C = 56,98 %; H = 4,61 %.

Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren spaltet sich die Äthylgruppe sehr leicht ab und man erhält die aus heissem Wasser in zarten Nadeln krystallisierende Oxyisophtalsäure vom Schmelzpunkt 300—305° und den von Ost[2]) und Schall[3]) beschriebenen Eigenschaften.

Der Äthylester giebt in seinen Lösungen mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die durch überschüssiges Eisenchlorid nicht zertört wird. Zur weiteren Charakterisierung des Esters wurden folgende Salze dargestellt und untersucht.

---

[1]) H. Hähle, Über eine neue Darstellungsweise von Phenoldikarbonsäuren, J. pr. Ch. [2], 44, 12.

[2]) H. Ost, Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure; J. pr. Ch. [2] 14, 103.

[3]) C. Schall, Über die mittelst der Tetrachlorkohlenstoffreaktion etc. Ber. 12, 833.

Ammoniumsalz.

Man löst den Ester in kohlensaurem Ammon und dampft die Lösung zur Trockne. Das Salz krystallisiert aus Wasser in schönen, derben Prismen nach längerem Stehen aus und zwar ohne Krystallwasser.

Analyse:

In 0,3501 gr Substanz wurden nach Kjeldahl gefunden: 0,0264 gr NH_3 = 7,55 % NH_3.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}OH\\COONH_4\\COOC_2H_5\end{matrix}$: 7,49 % NH_3.

Barytsalz.

Dasselbe fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum als weisser Niederschlag aus. Das Salz krystallisiert aus heissem Wasser in schönen Prismen, die erst bei 120° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren.

Analysen:

0,4210 gr Substanz gaben: 0,1747 gr $BaSO_4$
d. i. 24,40 % Ba.

Berechnet auf: $\left(C_6H_3\begin{matrix}OH\\COO-\\COOC_2H_5\end{matrix}\right)^2$ Ba. 24,68 % Ba.

Eine Krystallwasserbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

0,9805 gr. Salz enthielten: 0,1794 gr H_2O,
d. i. 18,30 % H_2O.

Berechnet auf 7 aqua: 18,50 %. Das Barytsalz krystallisiert also mit 7 Molekülen Krystallwasser.

Kalksalz.

Das Kalksalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; es fällt aber beim Versetzen der konzentrierten wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorkalciumlösung nieder. Es krystallisiert mit 6 aqua in langen Nadeln.

Analysen:

1,0000 gr Salz enthielten 0,1880 gr H_2O = 18,80 % H_2O.

Berechnet auf 6 aqua: 19,10 % H_2O. 0,2080 gr gaben 0,0617 gr $CaSO_4$,

d. i. 8,70 % Ca.

Berechnet auf: $\left(C_6 H_3 \begin{matrix} OH \\ COO- \\ COO\,C_2 H_5 \end{matrix} \right)_2 Ca$: 8,73 % Ca.

Silbersalz.

Das Silbersalz wird erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Es krystallisiert aus heisser konzentrierter Lösung in langen, haarförmigen, mikroskopischen Nädelchen, aus verdünnten kalten Lösungen in kurzen rosettenförmig angeordneten Nadeln, aber stets ohne Krystallwasser. Es ist gegen das Licht sehr beständig.

Analyse:

0,2101 gr Substanz gaben: 0,0715 gr. Ag.

d. i 34,03 % Ag.

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\COOAg\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Berechnet auf: 34,07 % Ag.

Das **Kupfersalz** bildet ein fahlgrünes Pulver, das sich bei 80° C. zersetzt und aus sehr viel heissem Wasser in wohlausgebildeten Nadeln krystallisiert.

Das **Quecksilbersalz** krystallisiert aus Alkohol in grossen Tafeln.

Methyl-Äthylester.

Das Silbersalz des Monoäthylesters wird in alkoholischer Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl geschüttelt und gelinde erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Jodsilbers wird der Ester mit Wasser gefällt. Derselbe krystallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen, die bei 92° schmelzen.

Analyse:

0,1551 gr Substanz gaben: 0,3364 gr CO_2 und 0,0759 gr H_2O.

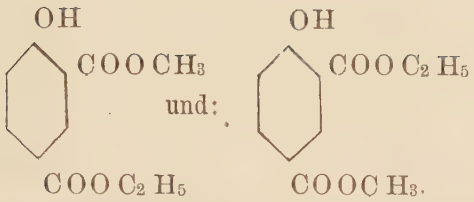
Gefunden: 59,15 % C und 5,44 % H.

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\COOCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Berechnet auf:

58,93 % C und 5,36 % H.

Es schien mir interessant, diesen gemischten Ester zu vergleichen mit dem isomeren Ester, in welchem die Gruppen „$COOCH_3$“ und „$COOC_2H_5$“ in Bezug zum Hydroxyl ihre Stellung im Benzolkern gewechselt haben, also:



Es fragt sich, in welcher Weise dieser Wechsel der Alkyle auf die Eigenschaften der entstehenden Körper Einfluss ausübt.

Zur Darstellung dieses isomeren Esters wurde methylierte Paraoxybenzoësäure (Schmelzpunkt 130 °)[1]) mittelst Natriumäthylat in das Natriumsalz übergeführt und mit Kohlensäure eingeschlossen. Es wurde aber dabei die oben beschriebene monoäthylierte Oxyisophtalsäure erhalten; wahrscheinlich hatte bei der Darstellung des Natriumsalzes mittelst Natriumäthylat eine Verdrängung der Methylgruppe durch die Äthylgruppe stattgefunden gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOCH_3\end{matrix} + NaOC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3OH.$$

Es wurde alsdann zur Vermeidung dieser Reaktion Natriummethylat verwendet. Das erhaltene Natriumsalz wurde alsdann mit überschüssigem Kohlendioxyd ungefähr 30 Stunden lang bei 160 ° C. im Autoklaven erhalten. Es hatte aber dabei keine Umsetzung stattgefunden, und es konnte also leider die oben angedeutete Ver-

---

[1]) C. H. v. Hössle, Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester. J. pr. Ch. [2], 43, 501.

gleichung der beiden isomeren Ester nicht durchgeführt werden.

Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf die unsymmetrische Oxyisophtalsäure bezw. ihren Monoäthylester.

Es wurde zunächst versucht, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxyisophtalsäure eine Sulfosäure derselben zu gewinnen. Aber alle in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen resultatlos. Ebenso konnte durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyisophtalsäure kein Nitroprodukt erhalten werden. In beiden Fällen fand entweder überhaupt keine Einwirkung statt und die angewandte Oxyisophtalsäure wurde unverändert wiedergewonnen, oder aber es trat vollkommene Zerstörung derselben ein, insbesondere unter Bildung von Nitrosalicylsäuren.

Es gelang mir aber durch Einwirkung von Salpetersäure auf den oben beschriebenen Ester der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure eine Nitrogruppe in dieselbe einzuführen; das Produkt ist weiter unten näher charakterisiert. Dagegen blieb aber eine Behandlung des Esters mit Schwefelsäure zwecks Sulfurierung auch hier ohne Erfolg.

Monoäthylierte Nitrooxyisophtalsäure.

Der Äthylester löst sich leicht in roter rauchender Salpetersäure; man hat darauf zu achten, dass die

Temperatur immer innerhalb 20—25 ° C. bleibe; denn bei stärkerer Erwärmung beginnt eine lebhafte Kohlensäureentwickelung und im Reaktionsprodukt konnten alsdann die beiden Nitrosalicylsäuren (bei 125 ° und 228 ° schmelzend) nachgewiesen werden. Bei der angegebenen Temperatur aber vollzieht sich die Nitrierung glatt und man erhält durch Ausfällen mit Wasser eine rohe, gelb gefärbte Nitrosäure, die bei 150 ° zu schmelzen beginnt. Dieselbe schmilzt unter Wasser, löst sich in viel heissem Wasser auf und krystallisiert daraus in sehr schönen langen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Alkohol sowie Äther löst die Säure ausserordentlich leicht auf. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid blutrote Färbungen. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 169 °.

Analysen:

1,0000 gr Substanz (lufttrocken) enthielt:

0,0675 gr H_2O = 6,75 % aqua.

Berechnet auf 1 Mol. Krystallwasser: 6,70 %.

0,1422 gr trockene Substanz lieferte:

0,2429 gr CO_2 = 46,59 % C.

0,0452 gr H_2O = 3,53 % H.

Berechnet auf $C_6H_2N\begin{matrix}OH\\COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}O_2$: 47,06 % C,

: 3,52 % H.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

s = 0,2515 gr; v = 12,2 ccm feuchter Sticktoff;

b = 750 mm; t = 15 ° C.

Demnach gefunden: 5,60 % N,
berechnet: 5,49 % N.

Zur weiteren Charakterisierung wurden einige Salze dargestellt.

Ammonsalz.

Dasselbe wird gewonnen durch Eindampfen der Lösung der Nitrosäure in Ammoniak. Es krystallisiert aus Wasser in kugelförmig zusammenstehenden flachen Nadeln von goldgelber Farbe. Es enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich bei 100 °.

Eine Ammoniakbestimmung ergab:

0,6220 gr Substanz lieferten: 0,03943 gr NH_3
$= 6{,}34$ % NH_3.

Berechnet auf: $C_6H_2\begin{matrix}OH\\NO_2\\COONH_4\\COOC_2H_5\end{matrix}$: 6,25 % NH_3.

Silbersalz.

Erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mittelst Silbernitrat; es krystallisiert aus viel heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln, die in dünnen Schichten gelb, in dicken Schichten fleischrot aussehen.

Analyse:

0,3235 gr Substanz gaben: 0,0971 gr Ag,
d. i. 30,00 % Ag.
Berechnet: 29,84 % Ag.

Barytsalz.

Das Barytsalz krystallisiert aus heissem Wasser in feinen Nadeln mit 7 Molekülen Krystallwasser.

Analysen:

1,0000 gr Substanz ergaben 0,1620 gr H_2O,
d. i. 16,20 % H_2O.

Berechnet auf 7 Krystallwasser: 16,40 % H_2O.

0,4124 gr trockene Substanz gab: 0,1497 gr $BaSO_4$, d. i. 21,35 % Ba.

Berechnet auf: $\left.\begin{matrix} & OH \\ & NO_2 \\ C_6H_2 & COO \\ & COOC_2H_5 \end{matrix}\right\}_2 Ba$: 21,24 % Ba.

Das Bleisalz bildet ein in Wasser und Alkohol unlösliches ockergelbes Pulver.

Das Kupfersalz wird erhalten als eine grüne Fällung bei Einwirkung vom überschüssigem Kupfervitriol auf die konzentrierte Lösung des Ammonsalzes. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Nitrooxyisophtalsäurediäthylester.

Durch Behandeln des Monoäthylesters mit Salzsäuregas und Alkohol oder beim Schütteln des Silbersalzes mit der in Alkohol gelösten berechneten Menge Jodäthyl erhält man den Diäthylester. Derselbe krystallisiert aus Alkohol in überaus zarten, fächerartig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 89 ° bis 90 °.

Die Analyse ergab:

0,1505 gr Substanz lieferten 0,2782 gr CO_2 und 0,0624 gr H_2O.

Gefunden: 50,42 % C; 4,61 % H.

Berechnet: 50,88 % C; 4,59 % H.

Nitrooxyisophtalsäure.

Dieselbe wurde erhalten durch Verseifen des oben beschriebenen Äthylesters. Zu dem Ende kocht man denselben mit der zur Sättigung der drei Hydroxylgruppen nötigen Menge Kalilauge 3 Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Übersättigen mit Salzsäure fällt die Säure in gelben Flocken aus. Sie krystallisiert aus heissem Wasser oft erst nach langem Stehen in grossen rhombischen Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Die wasserhaltigen Krystalle sind gelb gefärbt und werden beim Trocknen unter Verlust des Krystallwassers weiss; sie sind auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und unterscheiden sich also dadurch wesentlich von dem oben beschriebenen Monoäthylester. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Analyse:

1,0000 gr Substanz gab: 0,0790 gr H_2O,
d. i. 7,90 % H_2O.

Berechnet auf 1 Molekül: 7,40 % H_2O.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

s = 0,2255 gr; v = 12,3 ccm feuchter N; t = 14° C; b = 752 mm.

Gefunden: 6,33 % N.

Berechnet auf: $C_6H_2N\overset{OH}{\underset{(COOH)_2}{O_2}}$: 6,17 % N.

Es ist dies eine sehr starke Säure, die wohlcharakterisierte saure und neutrale Salze bildet. Ihr

Verhalten beim Esterifizieren mit Alkohol und Salzsäuregas wird weiter unten näher erläutert werden.

Ammonsalz.

Das neutrale Ammonsalz krystallisiert aus Wasser mit 2 Molekülen Krystallwasser in kleinen Warzen.

Analysen:

1,0000 gr. Substanz (lufttrocken) lieferte

0,1263 gr H_2O = 12,63 % H_2O.

Berechnet auf 2 Moleküle: 12,12 % H_2O.

0,5540 gr Substanz (trockene) gab: 0,0727 gr NH_3,

d. i. 13,13 % NH_3.

$$\text{Berechnet auf: } C_6H_2\begin{matrix}OH\\NO_2\\(COONH_4)_2\end{matrix} : 13{,}03\ \%\ NH_3.$$

Das **Barytsalz** bildet ein in Wasser vollkommen unlösliches dunkelgelbes, das **Kupfersalz** ein smaragdgrünes Pulver.

Es galt nun zu ermitteln, welchen Platz die Nitrogruppe im Benzolkern eingenommen habe. Aus der Eigenschaft, dass die nitrierte Säure niedriger schmilzt als die freie Oxyisophtalsäure, liess sich mit einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass man hier ein Analogon der Orthonitrosalicylsäure habe, dass heisst, dass die Nitrogruppe in die noch freie zweite Orthostellung zum Hydroxyl getreten sei.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, und diese

vermittelst der Diazoverbindung durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Man gelangte dann zu einer Dioxydikarbonsäure, deren Konstitution bekannt ist.

Monoäthylierte Amidooxyisophtalsäure.

Dieser Körper wird erhalten durch Reduktion des Nitrooxyisophtalsäuremonoäthylesters in ammoniakalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird nach beendeter Reduktion zur Trocknis gebracht, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgelaugt und das in Lösung übergegangene Ammonsalz mit verdünnter Essigsäure zerlegt. Da die ausgeschiedene Amidosäure sehr schwer löslich ist, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, so wird sie am besten gereinigt durch Zerlegen des schwefelsauren Salzes. Ein solches Salz kann in der Lösung der Amidosäure in konzentrierter Schwefelsäure angenommen werden; beim Verdünnen mit Wasser fällt aber die Amidosäure wieder unverändert nieder. Ich löste deshalb die rohe Säure in warmer ziemlich konzentrierter Schwefelsäure, erwärmte mit etwas Tierkohle und verdünnte das Filtrat mit Wasser. Es krystallisiert alsdann die Amidosäure in langen weissen Nadeln ohne Krystallwasser aus. Sie schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 230°. Eine andere Methode der Reinigung wurde bei den später beschriebenen Versuchen über Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäure aufgefunden. An und für sich ist die Amidosäure in Alkohol sehr schwer löslich. Leitet man aber in die alkoholische Suspension Salzsäuregas ein unter Erwärmen,

so löst sich die Säure allmählich auf und scheidet sich beim Erkalten in weissen Krystallen vollständig wieder aus.

Analyse:

0,1433 gr Substanz ergaben: 0,2794 gr CO_2 und 0,0628 gr H_2O,

d. i. 53,18 % C und 4,87 % H.

$$C_6H_2\begin{matrix}OH\\NH_2\\COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Berechnet auf:

53,33 % C und 4,88 % H.

Da der Einfluss der Amidogruppe durch die beiden Karboxylgruppen und die ebenfalls negative Phenolgruppe aufgehoben wird, so sind die Verbindungen mit den Säuren sehr unbeständiger Natur oder überhaupt nur als in Lösung existierend anzunehmen. Denn es konnte keine einzige in fester Form erhalten werden.

Dagegen existieren mit den Basen sehr wohl charakterisierte und schön krystallisierende Salze.

Ammonsalz.

Dasselbe krystallisiert in Nadeln, die etwas rötlich gefärbt sind und an der Luft sich leicht oxydieren. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und besitzt kein Krystallwasser.

Das **Barytsalz** ist in Wasser verhältnismässig leicht löslich und krystallisiert daraus in rein weissen Prismen.

Angestellte Versuche vermittelst des Silbersalzes zu einem Diäthylester zu gelangen, verliefen resultatlos;

es wurden stets harzige und schmierige Produkte erhalten. Auch durch Esterifikation mit Salzsäuregas und Alkohol konnte keine zweite Alkylgruppe eingeführt werden, wie ebenfalls weiter unten ausgeführt werden wird.

Amidooxyisophtalsäure.

Wählt man zur Reduktion der monoäthylierten Nitrooxyisophtalsäure die Einwirkung von Zinn und Salzsäure, so wird gleichzeitig die Äthylgruppe abgetrennt und es resultiert die Amidooxyisophtalsäure. Nach dem Fällen des Zinns muss kochend filtriert werden; beim Erkalten fällt die Amidosäure in kleinen weissen Nadeln aus. Sie ist in heissem Wasser leichter löslich als ihr saurer Äthylester und enthält im luftrockenen Zustande 2 Moleküle Krystallwasser. Sie schmilzt bei 270—275° unter Zersetzung und Sublimation blauer Farbstoffe.

Analysen:

1,0000 gr lufttrockner Substanz lieferte: 0,1539 gr H_2O = 15,39 % H_2O.

Berechnet auf 2 Moleküle Krystallwasser: 15,45 % H_2O.

0,1440 gr trockner Substanz gaben: 0,2578 gr CO_2 und 0,0489 gr H_2O,

d. i. 48,83 % C und 3,77 % H.

$$\text{Berechnet auf: } C_6H_2\begin{matrix}OH\\NH_2\\(COOH)_2\end{matrix}:$$

48,73 % C und 3,55 % H.

Diazooxyisophtalsäuremonoäthylester.

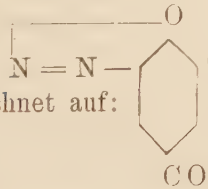
Die Diazotierung vollzieht sich bei der allmählichen

Zugabe der berechneten Menge Natriumnitrit zu der eiskalten Suspension des Amidooxyisophtalsäuremonoäthylesters in Wasser, dem die berechnete oder überschüssige Menge Schwefelsäure zugesetzt ist. Die Diazoverbindung scheidet sich als eigelber flockiger Niederschlag aus, der sich an der Luft alsbald zu einem roten Farbstoff oxydiert. Ich vermutete, dass sich bei der Diazotierung zunächst das schwefelsaure Salz abgeschieden habe. Es konnte indessen keine Schwefelsäure nachgewiesen werden und es hat sich demnach, wie auch aus nachstehender Analyse hervorgeht, direkt die freie Diazosäure abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich die Verbindung in rötlich angehauchten, goldgelben Blättchen, welche im Schmelzröhrchen bei 150 ° verpufften.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Werte:

s = 0,2010 gr; v = 19,2 ccm feuchter N; b = 745 mm; t = 15 ° C.

Gefunden: 12,20 % N.



Berechnet auf: : 11,86 % N.

Ich versuchte nun durch Eintragen der Diazosäure in bei 140 ° siedende Schwefelsäure die Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, um die Stellungs-

frage schnell zu entscheiden. Doch versagte diese Reaktion in diesem Falle: es bildete sich unter Stickstoffentwickelung ein in Wasser löslicher hellroter Körper, anscheinend derselbe, welcher bei der Oxydation der Diazosäure an der Luft entsteht. Der Körper wurde nicht weiter untersucht; wahrscheinlich liegt ein Kondensationsprodukt vor, vielleicht eine Azoxyverbindung oder deren Umwandlungsprodukte.

Es gelang aber durch Behandeln der Diazosäure mit Jodwasserstoff und Schmelzen der resultierenden Jodoxyisophtalsäure mit Kalihydrat, die Hydroxylgruppe an Stelle der Diazogruppe einzuführen.

Durch Vereinigung der alkalischen Lösungen von Diazooxyisophtalsäureester und Resorcin respektive α-Naphtol erhielt ich dunkelbraunrote Farbstoffe, deren Alkalisalze sich in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe auflösten.

Ein Versuch zeigte, dass man zu einer **Diazooxyisophtalsäure** gelangt, wenn man Amidooxyisophtalsäure in der oben beschriebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Dieselbe zersetzt sich noch leichter als der beschriebene Ester und wurde weiter nicht näher untersucht.

Monoäthylierte Jodoxyisophtalsäure.

Trägt man die Diazoverbindung ein in konzentrierte Jodwasserstoffsäure, die man zweckmässig auf 80—90 ° erwärmt, so beginnt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und die Flüssigkeit färbt sich braun durch

ausgeschiedenes Jod; denn die Temperatur steigert sich dabei beträchtlich und ein Teil der Jodwasserstoffsäure zersetzt sich. Nach dem Eintragen wird etwas verdünnt und noch solange auf dem Wasserbade erwärmt, als sich noch Stickstoff entwickelt. Beim Erkalten seheidet sich die gesamte gebildete Jodoxyisophtalsäure aus, weil sie in kaltem Wasser unlöslich ist.

Der Ester bildet so gewonnen eine rötlich gefärbte Masse, die in Äther und Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist und daraus, wie auch aus heissem Wasser in mikroskopischen Nädelchen krystallisiert.

Am besten gelingt die Reinigung durch Auflösen in Ammoniumkarbonat und Eindampfen der Lösung. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mil etwas Tierkohle erwärmt und filtriert. Beim Ansäuern fällt dann das Jodsubstitut fast weiss aus.

Die Lösungen geben mit Eisenchlorid schöne kirschrote Färbungen. Der Schmelzpunkt liegt bei 220°.

Eine Jodbestimmung durch Glühen mit Kalk und Wägen als Jodsilber ergab:

0,3015 gr Substanz lieferten 0,2078 gr JAg.

Gefunden: 37,25 % J.

Berechnet auf: : 37,71 % J.

Es wurde zur weiteren Charakterisierung das ziemlich schwer lösliche

Ammonsalz

dargestellt. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in sternförmig angeordneten harten Nadeln ohne Krystallwasser.

Analyse:

0,5200 gr Substanz gaben: 0,0271 gr NH_3,

d. i. 5,21 % NH_3.

Berechnet auf: $C_6H_2\begin{matrix}OH\\J\\COONH_4\\COOC_2H_5\end{matrix}$: 5,02 % NH_3.

Durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Bariumchlorid erhält man das in Wasser schwer lösliche

Bariumsalz.

Es krystallisiert aus Wasser mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Analyse:

1,0000 gr Substanz enthielten 0,0615 gr H_2O,

d. i. 6,15 % H_2O.

Berechnet auf 2 Moleküle aqua: 6,27 % H_2O.

0,5100 gr Substanz gaben 0,1466 gr $BaSO_4$,

d. i. 16,90 % Ba.

Berechnet: 16,99 % Ba.

Jodoxyisophtalsäure.

(J : OH : COOH : COOH = 1 : 2 : 3 : 5).

Durch Kochen des Äthylesters mit der auf 3 OH-Gruppen berechneten Menge KOH erhält man die

bei 280° schmelzende, aus Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisierende Jodoxyisophtalsäure.

Analyse:

0,2124 gr trockner Substanz gaben: 0,1616 gr AgJ, d. i. 41,05 % J.

Berechnet auf: : 41,13 % J.

Um einen Ersatz des Jods in diesem jodierten Oxyisophtalsäureäthylester durch die Hydroxylgruppe zu bewirken, wurde die Verbindung mit Kalihydrat geschmolzen.

Es wurde ungefähr die zehnfache berechnete Menge Kalihydrat in wenig Wasser gelöst und unter Erwärmen die Jodverbindung eingetragen. Bei ungefähr 90° fängt die Flüssigkeit an etwas zu schäumen, und es tritt lebhafter Aldehydgeruch auf, daher rührend, dass zunächst eine Verdrängung der Äthylgruppe stattfindet.

Die Flüssigkeit wird dann noch so lange bei einer Temperatur von 125—135° gehalten, bis eine Probe, in viel Wasser gelöst, beim Ansäuern mit Salzsäure keinen Niederschlag von unzersetzter Jodoxyisophtalsäure mehr giebt.

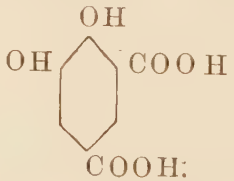
Nach dem Verdünnen mit Wasser wird angesäuert und von einer geringen Menge Harz abfiltriert. Die Lösung zieht man mehrere Male mit Äther aus; nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine krustige Masse

zurück, welche nach dem Umkrystallisieren bei 286—288° schmolz.

Die wässrige Lösung des Verdunstungsrückstandes giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung. Die konzentrierte wässrige Lösung zeigt das eigentümliche Verhalten, auch nach längerem Stehen nur eine dünne Kruste an den Gefässwandungen abzusetzen, aber, sobald man umrührt, vollständig in prismatischen Krystallen auszufallen.

Die erhaltene Säure stimmt also in allen Eigenschaften vollständig überein mit der von Fajans[1]) dargestellten und beschriebenen

unsymmetrischen Brenzcatechindinkarbonsäure:



Um die Identität mit derselben noch weiter zu beweisen, wurde die erhaltene Säure durch Kochen mit Äthylalkohol und Schwefelsäure esterifiziert. Es wurde der gleichfalls von Fajans dargestellte

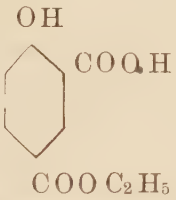
Diäthylester der unsymmetrischen Brenzcatechindikarbonsäure

erhalten. Derselbe schmolz nach dem Reinigen mittelst Ammoniumkarbonat bei 126° und zeigte in alkoholischer

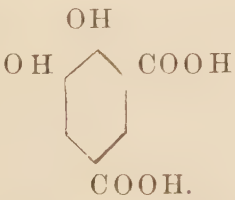
[1]) Inauguraldissertation Jena 1890.

Lösung mit Eisenchlorid eine schöne smaragdgrüne Färbung. Auch dieses Derivat stimmte also in seinen Eigenschaften vollkommen überein mit dem in der oben citierten Abhandlung beschriebenen Diäthylester der unsymmetrischen Brenzcatechindikarbonsäure.

Beim Nitrieren des Monoäthylesters der unsymmetrischen Oxyisophtalsäue

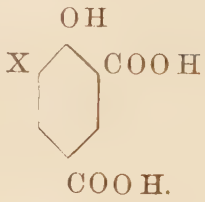


mit roter rauchender Salpetersäure wurde ein Mononitrosubstitut erhalten. Es wurde gezeigt, dass man durch allmählichen Ersatz der Nitrogruppe durch die Gruppen NH_2, $N=N$, J und OH zu einer Dioxydikarbonsäure von bekannter Konstitution gelangt, nämlich zur unsymmetrischen Brenzcatechindikarbonsäure:



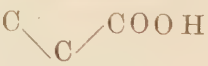
Da bei allen den vorkommenden Reaktionen eine Umlagerung der Gruppen im Benzolkern nicht angenommen werden kann und sehr unwahrscheinlich ist, so ist dadurch bewiesen, dass die im Anfange dieser Abhandlung beschriebene Mononitrooxyisophtalsäure und

alle daraus abgeleiteten Verbindungen die folgende Konstitution besitzen:



Versuche über Esterifikation mit Salzsäuregas und Alkohol.

Von V. Meyer und J. Sudborough sind im verflossenen Jahre interessante Arbeiten über die Gesetzmässigkeit der Esterbildung bei Behandlung der aromatischen Säuren mit Salzsäuregas und Methylalkohol veröffentlicht worden [[1]) und [2])]. Durch Versuche an einer Anzahl einfacher sowie substituierter Mono- und Polykarbonsäuren ist von den beiden Forschern nachgewiesen worden, dass die Esterifikation aromatischer Säuren mit Salzsäure und Alkohol nach einem bestimmten Gesetz sich vollzieht, welches sich so formulieren lässt: „Säuren, welche die Gruppierung



C

---

[1]) V. Meyer, Über ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren. Berichte 1894, S. 510.

[2]) V. Meyer und J. Sudborough, Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren. Berichte 1894, S. 1580.

enthalten, geben dann mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen kein H-Atom befindet". Die Ursache scheint, nach der Meinung V. Meyers, eine stereochemische zu sein und zwar erschweren wahrscheinlich die dem Karboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen in solchem Masse, dass die Esterbildung bei einer Reaktion, welche wie diejenige mit Alkohol und Salzsäure nur langsam vor sich geht, — gänzlich ausbleibt.

Die aromatischen Oxysäuren aber schliessen sich diesen Gesetzmässigkeiten nicht an. Salicylsäure z. B. giebt nach V. Meyer und Regensdorfer[1]) bei achtstündigem Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung bei 0°: 9—10%, bei 20°: 33—34%, bei 40°: 81—82% Ester. Die Paraoxybenzoësäure dagegen lässt sich glatt schon in der Kälte esterifizieren.

Da im Laufe der vorliegenden Arbeit verschieden substituierte Oxydikarbonsäuren näher charakterisiert und zum Teil auch deren Ester dargestellt worden sind, so schien es interessant, das hierbei gewonnene Material zur eventuellen Erkennung irgend einer Gesetzmässigkeit bei der Esterifikation zu sammeln und zu erweitern, so weit es in den Rahmen dieser Arbeit gehörte.

---

[1]) Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren, Berichte 1895, Heft 3, 189.

Es konnten an dem vorliegenden Materiale insbesondere die folgenden Fragen untersucht werden:

1. Wie verhält sich bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure die unsymmetrische Oxyisophtalsäure, die also sowohl in Ortho- wie auch in Para-Stellung zum Hydroxyl eine Karboxylgruppe enthält?

2. Übt eine Verstopfung der in Parastellung zum Hydroxyl stehenden $COOH$-Gruppe durch Überführung in die Gruppe $COOC_2H_5$ einen Einfluss aus auf die Esterifizierbarkeit der in Orthostellung zum Hydroxyl befindlichen Karboxylgruppe?

3. Wie verhalten sich die oben beschriebenen Substitutionsprodukte, in denen also die Gruppen NO_2, NH_2, J zur OH-Gruppe ebenfalls in Orthostellung stehen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zunächst die unsymmetrische Oxyisophtalsäure und deren Monoäthylester der quantitativen Esterifikation unterworfen. Es wurde dabei nach der von V. Meyer gegebenen Vorschrift verfahren, d. h. gewöhnlich 0,5 gr der betreffenden Säure in absolutem Äthylalkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas in der Kälte bezw. bei erhöhter Temperatur eingeleitet. Die gesättigte Lösung wurde über Nacht, gut verschlossen, sich selbst überlassen, dann mit Wasser stark verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wusch ich mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Ammonkarbonatlösung, um nicht in Reaktion getretene Säure auszu-

ziehen. Nach abermaligem Waschen mit Wasser wurde der Äther getrocknet, verdunstet und der Rückstand gewogen.

Die unsymmetrische Oxyisophtalsäure giebt bei dieser Behandlung in der Kälte sehr schlechte Ausbeuten, vorzüglich deshalb, weil sich dieselbe fast vollständig unverändert abscheidet, wenn der Alkohol mit Salzsäure gesättigt wird. Löst man die Säure in sehr viel Alkohol, um ein Ausfällen zu vermeiden und leitet Salzsäure ein, Sorge tragend, dass die Flüssigkeit kalt bleibt, so erhält man vorzüglich einen Monoäthylester und zwar denselben, der nach der Schmitt-Hähle'schen Synthese aus Paraoxybenzoësäureäthylester erhalten wurde. Nebenher resultiert auch eine sehr geringe Menge Diäthylester.

0,5 gr Säure gaben 0,11 gr Diäthylester vom Schmelzpunkt 52 ° und 0,45 gr Monoäthylester vom Schmelzpunkt 195 °.

Die Einführung einer C_2H_5-Gruppe ist fast quantitativ erfolgt, aber nur ein kleiner Teil der monoäthylierten Säure ist weiter esterifiziert worden.

Es wurde bei der Trennung der Produkte so verfahren, dass man die ätherische Ausschüttelnng mit verdünnter Ammonkarbonat-Lösung behandelte und aus der ätherischen Lösung den Diäthylester, aus der alkalischen durch Versetzen mit Salzsäure den Monoäthylester isolierte. Da letzterer sofort bei 190—195 ° schmolz (der reine Körper schmilzt bei 194—195 °, cfr. S. 8)

so konnte er keine unveränderte Oxyisophtalsäure (Schmelzpunkt 365 °) mehr erhalten.

Es verläuft also der Esterifikationsprozess genau so wie bei Paraoxybenzoësäure bezw. Salicylsäure, d. h. die zum OH in Parastellung befindliche COOH-Gruppe wird leicht und glatt esterifiziert, die in Orthostellung stehende dagegen in der Kälte sehr langsam. Beim Einleiten von HCl in die auf ca. 70 ° gehaltene Lösung während einiger Stunden hatten sich dagegen ungefähr 70 % der Säure in den Diäthylester verwandelt.

Aus dem Verlaufe der Esterifikation bei der freien Säure konnte man voraussagen, wie sich der Monoäthylester der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure verhalten würde. Die $COOC_2H_5$-Gruppe in Parastellung zur OH-Gruppe ist ohne Einfluss; die Esterifikation geht ebenso langsam in der Kälte vor sich wie bei der Salicylsäure und erst bei längerem Einleiten von HCl in die auf ca. 80 ° erwärmte alkoholische Lösung wurde eine Ausbeute von 90 % an Diäthylester erzielt.

Der Diäthylester krystallisiert übrigens beim Erstarren in schönen sternförmig gruppierten Nädelchen; er löst sich bei 30—40 ° leicht auf in roter rauchender Salpetersäure und man erhält beim Anstellen mit Wasser ein Nitrosubstitut, identisch mit dem auf Seite 17 beschriebenen.

Die Esterifikation des Nitrooxyisophtalsäuremonoäthylesters ($OH : COOH : COOC_2H_5 : NO_2 = 1 : 2 :$

4 : 6) führte zu analogen Resultaten. Doch scheint die Esterifikation der zweiten Karboxylgruppe durch den Eintritt der negativen NO_2-Gruppe in etwas erleichtert zu sein. In der Kälte und beim Erwärmen auf 70° während kurzer Zeit (½ Stunde) wurden nur Ausbeuten von 20 % bezw. 45 % an Diäthylester erhalten. Erst bei mehrstündigem Einleiten von HCl in die heisse Lösung trat fast vollständige Esterifizierung ein.

Bei Behandlung der Amidosäure mit Salzsäuregas in heisser alkoholischer Lösung konnte kein Ester gewonnen werden; es schied sich vielmehr beim Erkalten die angewandte Menge Säure wieder unverändert aus.

Jodoxyisophtalsäure giebt beim Einleiten von HCl in der Wärme (70°) eine geringe Menge des bei 38 bis 40° schmelzenden Diäthylesters; doch geht die Esterifikation sehr langsam von statten und giebt sehr schlechte Ausbeuten.

Insbesondere, um das Verhalten der Amidosäure bei der Esterifikation vergleichen zu können, stellte ich mir die bei 125° schmelzende (γ-) m-Nitrosalicylsäure und die Amidosalicylsäure von derselben Konstitution dar. Die Stellung der Gruppen $NO_2 : OH : COOH$ bezw. $NH_2 : OH : COOH$ ist dieselbe wie in den auf Seite 17 und 22 beschriebenen Verbindungen der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure.

Zur Darstellung derselben wurde nach den Angaben

Hübners[1]) verfahren; man erhält dabei gleichzeitig die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure ($NO_2 : OH : COOH = 1 : 4 : 5$) in grösserer Menge; die Untersuchung wurde deshalb auch auf diese Säure ausgedehnt.

Beide Säuren verhalten sich beim Esterifizieren ganz analog der Salicylsäure, die Anwesenheit sowohl wie auch die Stellung der NO_2-Gruppe zur OH-Gruppe übt keinen irgendwie bemerkbaren Einfluss aus. Die Esterbildung ist um so vollständiger, je länger man Salzsäure in die heisse alkoholische Lösung einleitet. Die (γ-) m-Säure giebt in der Kälte deshalb etwas bessere Ausbeuten, weil sie auch in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol überaus leicht löslich ist, während die (α-) m-Nitrosalicylsäure nur bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol in Lösung bleibt.

Der Ester der (γ-) m-Nitrosalicylsäure schmilzt im übrigen bei 45° und nicht, wie in Beilstein's Handbuch bezw. in der Originalabhandlung von Smith und Knerr[2]) angegeben ist, bei 118°. Der Äthylester hat im übrigen die dort beschriebenen Eigenschaften, d. h. er ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich und wird beim Kochen mit Wasser langsam, durch Kalilauge sehr rasch verseift zu der im wasserhaltigen Zustande bei 125° schmelzenden Nitrosalicylsäure.

---

[1]) Hübner, Über Nitrosalicylsäuren. Ann. Chem. 195, 10.
[2]) Smith und Knerr, American chemical Journal 8, 100.

Analyse:

0,1221 gr Substanz gaben: 0,2296 gr CO_2 und 0,0494 gr H_2O,

d. i. 51,29 % C und 4,49 % H.

$$\begin{array}{c} OH \\ \\ NO_2 \end{array}$$

Berechnet auf: $C_6H_3\ COO\,C_2H_5$:

51,18 % C und 4,26 % H.

Die beiden entsprechenden Amidosalicylsäuren wurden aus den Nitrosäuren durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten[1]). Beide lieferten bei der Esterifikation mit Salzsäuregas keinen Ester. Sie zeigen also ein der Amidooxyisophtalsäure analoges Verhalten. Es beruht dies vielleicht hauptsächlich auf der Schwerlöslichkeit der salzsauren Salze in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol; überdies ist eine Scheidung etwa gebildeten Esters von unveränderter Amidosäure sehr schwer auszuführen wegen der so sehr leichten Zersetzbarkeit der Amidoverbindungen in alkalischer Lösung.

Versuche über die Verseifbarkeit der Diäthylester.

Ebenso wie der Eintritt der Äthylgruppen verschieden leicht erfolgt, je nachdem das Karboxyl zur OH-Gruppe in Ortho- oder in Para-Stellung sich befindet, geht auch die Abspaltung derselben nach be-

[1]) R. Schmitt, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1864, 383.

stimmten Gesetzen vor sich, wie aus einigen angestellten Versuchen hervorgeht.

Kocht man z. B. den Diäthylester der Oxyisophtalsäure mit der zur Sättigung von einer Hydroxylgruppe nötigen Menge wässriger Kalilauge, so spaltet sich die zum Hydroxyl in Orthostellung befindliche Äthylgruppe zuerst ab, und es wird ein bei 190—195° schmelzender Monoäthylester erhalten, anscheinend derselbe, der nach der Schmitt-Hähle'schen Synthese aus Paraoxybenzoësäureäthylester entsteht. Dabei wird die wohlberechtigte Annahme gemacht, dass der isomere Ester, welcher entstände, wenn die zum Hydroxyl in Parastellung befindliche $COOC_2H_5$-Gruppe zuerst verseift würde, (der also die Gruppen: $OH : COOC_2H_5 : COOH$ in den Örtern 1 : 2 : 4 enthält), nicht von demselben Schmelzpunkt ist (wie der die Gruppen $OH : COOH : COOC_2H_5$ in den Örtern 1 : 2 : 4 enthaltende). Erst bei Einwirkung von mehr Kalilauge tritt auch eine Verseifung der zweiten $COOC_2H_5$-Gruppe ein.

Die Ergebnisse der eben beschriebenen Versuche lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Hydroxylgruppe übt auf die benachbarte Karboxylgruppe bezüglich der Esterifikation derselben (mit Salzsäure und Alkohol) einen hemmenden Einfluss aus, beeinträchtigt aber die Esterifikation der in Parastellung zu ihr befindlichen Karboxylgruppe in keiner Weise.

Der Eintritt weiterer Gruppen (NO_2, J) vermag diesen hemmenden Einfluss des Hydroxyls nicht zu be-

seitigen. Die Erscheinungen bei der Esterifikation bleiben dieselben.

Die zum Hydroxyl in Orthostellung befindliche Gruppe $COO\,C_2\,H_5$ wird anscheinend zuerst verseift, erst später die zum Hydroxyl in Parastellung befindliche.

Vorliegende Arbeit wurde zum grössten Teile im Laboratorium des Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Schmitt in Dresden ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit gewährte thatkräftige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.